

541, 774

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/072317 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C22F 1/18

(74) Mandataires : BOUGET, Lucien etc.; Cabinet Lavoix, 2  
Place D'estienne D'orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000019

(22) Date de dépôt international : 7 janvier 2004 (07.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0300317 13 janvier 2003 (13.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
PAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM - CEZUS  
[FR/FR]; Tour Areva - 1 Place De La Coupole, F-92400  
Courbevoie (FR).

(71) Déposant (pour US seulement) : ROBBE, Xavier  
[FR/FR]; 95, Place De L'europe, F-73200 Albertville (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAR-  
BERIS, Pierre [FR/FR]; 309 Chemin Des Cèdres,  
F-73400 Ugine (FR). RIZZI, Noël [FR/FR]; 496 Route  
De La Gare, F-74210 Doussard (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

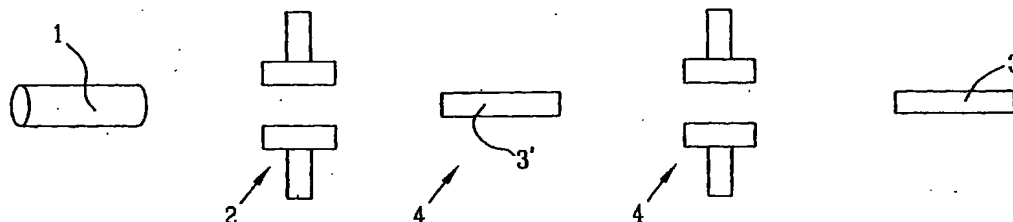
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A ZIRCONIUM ALLOY SEMI-FINISHED PRODUCT FOR THE PRODUCTION OF  
AN ELONGATED PRODUCT AND USE THEREOF

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN DEMI-PRODUIT EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM POUR L'ELABORATION  
D'UN PRODUIT LONG ET UTILISATION



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a zirconium alloy semi-finished product for the production of an  
elongated product and to the use thereof. According to the invention, a large ingot (1) is produced by means of zirconium alloy  
casting and, subsequently, the ingot is forged in order to produce the semi-finished product (3) in two steps. The first ingot (1)  
forging step is performed at a temperature at which the zirconium alloy is in a state comprising crystalline phases A and B, for  
example, said forging temperature can be between 850 °C and 950 °C.

(57) Abrégé : On élabore un lingot (1) de grandes dimensions par coulée de l'alliage de zirconium, puis on forge le lingot pour  
obtenir le demi-produit (3), en deux étapes. La première étape de forgeage du lingot (1) est réalisée à une température à laquelle  
l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . La température de forgeage peut être comprise, par  
exemple, entre 850°C et 950°C.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/072317 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium  
pour l'élaboration d'un produit long et utilisation

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium destiné à l'élaboration d'un produit long utilisé pour la réalisation d'éléments d'assemblages de combustible.

5 Les assemblages de combustible des réacteurs nucléaires refroidis par de l'eau légère, par exemple les réacteurs nucléaires refroidis par de l'eau sous pression (PWR) et les réacteurs nucléaires refroidis par de l'eau bouillante (BWR) ou encore les assemblages de combustible des réacteurs CANDU comportent des éléments constitués par un alliage de zirconium  
10 ayant la propriété d'avoir une faible absorption neutronique dans le cœur du réacteur nucléaire.

Dans le cas des assemblages pour des réacteurs nucléaires de type PWR, les tubes de gainage des crayons de combustible et les plaquettes  
15 utilisées pour la fabrication des grilles entretoises de l'assemblage de combustible peuvent être réalisés en alliage de zirconium, en particulier en alliage de zirconium renfermant de l'étain, du fer, du chrome et éventuellement du nickel tels que les alliages Zircaloy 2 ou Zircaloy 4. Il en est de même pour les bouchons venant fermer les tubes de gainage à leurs deux extrémités.

20 D'autres alliages tels que l'alliage connu sous l'appellation commerciale M5 renfermant essentiellement du zirconium et du niobium sont également utilisés pour la fabrication d'éléments d'assemblages de combustible sous la forme de produits plats ou de produits longs, massifs ou tubulaires.

25 De manière générale, les alliages de zirconium utilisés pour la fabrication d'éléments pour assemblages de combustible renferment au moins 97 % de zirconium en poids, le reste de la composition qui représente au plus 3 % en poids, à l'exception des impuretés dues à l'élaboration des alliages, pouvant être constitué de différents éléments et, en particulier, le fer, l'étain ou le niobium.

30 Les alliages de zirconium répondant à ces conditions relatives à leur composition peuvent se présenter, suivant la température et les traitements thermiques qu'ils ont subis, sous l'une ou l'autre des deux formes allotropi-

ques du zirconium, c'est-à-dire en phase alpha qui est la phase stable à basse température du zirconium, à structure hexagonale compacte ou en phase bêta qui est la phase stable à haute température à structure cubique.

5 Dans certaines zones de température ou à l'issue de certains traitements, les alliages de zirconium, tels que les alliages techniques utilisés pour la fabrication d'éléments d'assemblages de combustible définis plus haut peuvent présenter une structure mixte alpha + bêta.

10 L'élaboration de produits tubulaires en alliage de zirconium est généralement réalisée par extrusion d'une billette qui est elle-même obtenue à partir d'un lingot par des opérations de formage et éventuellement d'usinage.

L'élaboration de produits longs massifs (barres) est généralement réalisée par laminage à chaud, puis martelage à froid de demi-produits obtenus à partir d'un lingot.

15 De manière habituelle, on réalise la coulée d'un lingot de grandes dimensions ayant par exemple un diamètre compris entre 400 mm et 700 mm et généralement entre 600 mm et 660 mm. Le lingot subit ensuite des opérations de forgeage dans un intervalle de température dans lequel il peut être en phase  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\alpha + \beta$  (EP-0.085.552 et US-5,674,330). On forge le lingot en phase  $\beta$  à une température comprise entre 1000°C et 1100°C et généralement vers 1050°C dans le cas du Zircaloy 4, pour obtenir un produit intermédiaire tel qu'une barre ou un produit à section carrée ou octogonale dont le diamètre de la section transversale (ou le diamètre du cercle circonscrit à la section transversale) est compris entre 250 mm et 400 mm. Par exemple, dans le cas d'une section octogonale, celle-ci peut présenter une diagonale d'une longueur de l'ordre de 350 mm qui correspond au diamètre du cercle circonscrit.

20 On forge ensuite le produit intermédiaire, en phase  $\alpha$ , à une température comprise entre 700°C et 800°C, par exemple, de manière typique à 750°C jusqu'à l'obtention d'une barre ayant un diamètre de 100 mm à 250 mm (et de manière typique un diamètre de 205 mm).

30 On trempe ensuite depuis la phase  $\beta$  (de manière typique depuis une température comprise entre 1000°C et 1150°C), soit la barre telle qu'obtenue dans la phase précédente de forgeage, soit un bloc constitué par un

tronçon de barre découpée, soit une billette constituée par un bloc percé suivant sa direction axiale.

Enfin, pour obtenir un produit tubulaire, on réalise une extrusion d'une billette qui peut être soit la billette trempée obtenue dans la phase précédente, soit une billette usinée à partir d'une barre trempée obtenue lors de l'étape précédente du procédé de fabrication.

Pour obtenir un produit long massif, on effectue un laminage à chaud à partir d'une barre trempée.

Dans tous les cas, préalablement à l'opération d'extrusion permettant d'obtenir le produit tubulaire final, ou à l'opération de laminage à chaud permettant d'obtenir une barre de faible diamètre, on élabore un demi-produit sous la forme d'une barre, d'un bloc ou d'une billette par un procédé d'élaboration comportant une première étape de forgeage en phase  $\beta$  du lingot de départ et une seconde étape de forgeage en phase  $\alpha$  du produit intermédiaire obtenu à la suite de la première étape de forgeage en phase  $\beta$ .

Le procédé de transformation connu qui vient d'être décrit comporte une première étape de forgeage en phase  $\beta$  à une température élevée comprise entre 1000°C et 1100°C. Après cette première étape de forgeage, le produit intermédiaire obtenu est refroidi au moins jusqu'à la température de forgeage en phase  $\alpha$  et généralement jusqu'à une température ambiante, du fait que la seconde étape de forgeage en phase  $\alpha$  n'est pas effectuée immédiatement après la première étape de forgeage en phase  $\beta$ .

Le forgeage à très haute température du lingot est une opération coûteuse et délicate.

En outre, pendant le chauffage du lingot pour l'amener à une température de 1000°C à 1100°C avant la première étape de forgeage, le lingot intermédiaire peut absorber de l'hydrogène au contact d'air humide ou d'eau, l'hydrogène se fixant dans le matériau sous forme d'hydrures.

De manière générale, la présence d'hydrures dans le matériau sous forme de gros précipités est néfaste en ce qui concerne la formabilité à froid et la tenue à la corrosion des produits.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'un demi-produit en alliage de zirconium contenant en poids au moins 97 % de

zirconium, destiné à l'élaboration d'au moins un produit long, dans lequel on élabore un lingot de grandes dimensions, par coulée de l'alliage de zirconium, puis le demi-produit destiné à être soumis à un formage pour obtenir le produit long, par forgeage du lingot de grandes dimensions en deux étapes, ce procédé permettant de simplifier et de rendre moins coûteuse la fabrication du produit long et de limiter à des niveaux faibles la présence d'hydrures dans le demi-produit et donc dans le produit long final.

Dans ce but, la première étape de forgeage du lingot de grandes dimensions est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  de l'alliage de zirconium.

Selon des modalités particulières :

- à la température de la première étape de forgeage, le lingot renferme une proportion volumique d'alliage de zirconium en phase  $\alpha$  comprise entre 10 % et 90 %, le reste de l'alliage de zirconium du lingot étant en phase  $\beta$ .

- la première étape de forgeage est réalisée à une température comprise entre 850°C et 950°C ;

- la première étape de forgeage est réalisée à une température d'environ 900°C ;

- la première étape de forgeage est réalisée à une température comprise entre 600°C et 950°C ;

- la seconde étape de forgeage est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium d'un produit intermédiaire obtenu par la première étape de forgeage du lingot est en phase  $\alpha$  ;

- la seconde étape de forgeage est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium d'un produit intermédiaire obtenu à l'issue de la première étape de forgeage du lingot est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  de l'alliage de zirconium ; et

- l'alliage de zirconium renferme au plus 3 % en poids au total d'éléments d'addition constitués par l'un au moins des éléments : étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium, à l'exception des impuretés inévitables.

Selon l'invention est également relative à :

- l'utilisation du procédé pour la fabrication d'un demi-produit tel qu'une barre ou une billette destinée à l'élaboration d'un produit tubulaire pour la réalisation d'un élément pour assemblage de combustible tel qu'un tube de gainage ou un tube-guide d'un assemblage de combustible pour un réacteur nucléaire refroidi par de l'eau ou encore un élément d'assemblage de combustible pour un réacteur CANDU ;

- ou à l'utilisation du procédé pour la fabrication d'une barre destinée à la fabrication d'une barre à bouchons de faible diamètre pour la réalisation de bouchons de fermeture des extrémités de tubes de gainage de crayons d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va décrire un procédé de fabrication d'un demi-produit destiné à l'élaboration de produits tubulaires, selon l'invention, de manière comparative avec le procédé selon l'art antérieur.

La figure 1 est un schéma montrant de manière simplifiée les différentes étapes du procédé de fabrication du demi-produit.

Sur la figure 1, on a représenté un lingot coulé 1 qui peut être un lingot de grandes dimensions dont le diamètre peut être compris entre 400 mm et 700 mm et la longueur entre 2 m et 3 m, qui est obtenu par coulée d'un alliage de zirconium utilisé pour la fabrication de produits tubulaires pour la réalisation d'éléments d'assemblage de combustible.

L'alliage de zirconium peut être par exemple un alliage Zircaloy 2 renfermant, en poids, de 1,2 % à 1,7 % d'étain, de 0,07 % à 0,20 % de fer, de 0,05 % à 0,15 % de chrome, de 0,03 % à 0,08 % de nickel, au plus 120 ppm de silicium et 150 ppm de carbone, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium à l'exception d'impuretés habituelles.

L'alliage pour fabriquer le produit long peut être également un Zircaloy 4 renfermant en poids, de 1,2 % à 1,7 % d'étain, de 0,18 % à 0,24 % de fer, de 0,07 % à 0,13 % de chrome, au plus 150 ppm de carbone, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium et des impuretés.

L'alliage de zirconium utilisé pour fabriquer le produit long peut être également un alliage de type M5 renfermant essentiellement du zirconium et du niobium.

5 Selon l'invention, on porte le lingot à une température à laquelle l'alliage de zirconium est en phase  $\alpha + \beta$ , pour réaliser la première étape de forgeage sur le lingot en phase  $\alpha + \beta$ .

10 La température de forgeage en phase  $\alpha + \beta$  (première étape du procédé) est choisie pour que la proportion volumique de phase  $\alpha$  dans l'alliage du lingot soit comprise entre 10 % et 90 %, le reste de l'alliage étant en phase  $\beta$ .

Généralement, on réalise la première étape de forgeage à une température comprise entre 850°C et 950°C et, par exemple, de manière typique, à 900°C dans le cas du Zircaloy 4. A cette température, les alliages de zirconium tels que les Zircaloy sont en phase  $\alpha + \beta$ . Dans le cas des alliages 15 zirconium-niobium tels que l'alliage M5, le domaine  $\alpha + \beta$  s'étend dans une plage de températures sensiblement plus large que dans le cas des alliages de type Zircaloy, cette plage allant de 600°C à 950°C.

On réalise le forgeage du lingot, comme dans le cas du procédé suivant l'art antérieur où ce forgeage était réalisé à haute température (par 20 exemple à 1050°C), jusqu'à l'obtention d'une barre ou d'un produit à section carrée ou octogonale inscrite dans un cercle d'un diamètre de 250 mm à 400 mm, de manière typique, dans un cercle de diamètre 350 mm.

La substitution d'un forgeage en phase  $\alpha + \beta$  à un forgeage en phase  $\beta$  à plus haute température permet d'obtenir un produit intermédiaire dont les 25 caractéristiques sont analogues à celles du produit intermédiaire habituel obtenu par une première étape de forgeage en phase  $\beta$ .

L'abaissement de la température de forgeage, par exemple de 150°C, se traduit par des économies substantielles quant à la mise en œuvre du procédé de fabrication.

30 En outre, le forgeage peut être réalisé en utilisant des outillages classiques, compte tenu d'une adaptation peu importante du procédé de forgeage.



Dans le cas des alliages au zirconium-niobium tels que le M5, il est possible de réaliser le forgeage à une température sensiblement inférieure à 900°C, le domaine  $\alpha + \beta$  de l'alliage s'étendant depuis la température de 600°C, jusqu'à 950°C.

5 Dans une première variante de l'invention, on peut réaliser la seconde phase du procédé de forgeage pour obtenir le demi-produit à partir du produit intermédiaire, de la même façon que dans le cas du procédé connu selon l'art antérieur, c'est-à-dire effectuer un second forgeage en phase  $\alpha$  à une température comprise entre 700°C et 800°C, pour obtenir une barre  
10 ayant un diamètre compris entre 100 mm et 250 mm.

Selon une seconde variante du procédé, il est possible de réaliser la seconde étape de forgeage pour obtenir le demi-produit sous la forme d'une barre, à la même température que la première étape de forgeage, c'est-à-dire sur le produit en phase  $\alpha + \beta$ .

15 Sur la figure, on a représenté de manière schématique l'installation de forgeage permettant de mettre en œuvre la première étape de forgeage 2 sur le lingot 1 à une température à laquelle le lingot 1 est en phase  $\alpha + \beta$ . On obtient en sortie de la première étape de forgeage 2 un produit intermédiaire 3' constitué par une barre ou un produit à section carrée ou octogonale qui  
20 est soumis à une seconde étape de forgeage 4 pour obtenir le demi-produit 3 sous la forme d'une billette ou d'une barre à partir de laquelle on peut obtenir, par extrusion ou laminage à chaud, le produit long final.

Les outillages mis en œuvre dans la première étape de forgeage 2 en phase  $\alpha + \beta$  et dans la seconde étape de forgeage 4 peuvent être des outils  
25 classiques utilisés dans le cadre d'un procédé selon l'art antérieur dans lequel la première étape 2 est réalisée sur le lingot 1 en phase  $\beta$  et la seconde étape 4 sur le produit intermédiaire 3' en phase  $\alpha$ .

Dans le cas de l'invention, la seconde étape de forgeage 4 peut être réalisée à la même température que la première étape de forgeage 2, le  
30 produit intermédiaire 3' étant en phase  $\alpha + \beta$ .

La seconde étape 4 peut être également réalisée en phase  $\alpha$ , comme dans le cas du procédé de l'art antérieur.

Le produit intermédiaire 3' obtenu après la première étape de forgeage en phase  $\alpha + \beta$  peut être soumis à une étape de refroidissement d'un type quelconque.

5 Le produit intermédiaire 3' peut être immédiatement porté à la température de la seconde étape de forgeage, c'est-à-dire à une température à laquelle le produit est en phase  $\alpha$  ou en phase  $\alpha + \beta$ .

Dans le cas où les deux étapes de forgeage sont réalisées en phase  $\alpha + \beta$ , on peut prévoir un maintien en température du produit entre les deux étapes du forgeage.

10 Le forgeage en deux étapes du lingot 1 permet d'obtenir une barre ou une billette dont le diamètre est compris entre 100 et 250 mm qui constitue le demi-produit qui est ensuite soumis à l'opération d'extrusion ou de laminage à chaud pour obtenir une pièce tubulaire ou une barre de faible diamètre qui peut être utilisée pour la fabrication d'éléments pour des assemblages de combustible pour réacteur nucléaire.

15 On a pu observer, en effectuant des analyses sur le demi-produit 3 ou sur des produits longs obtenus à partir du demi-produit que la quantité d'hydrures contenus dans l'alliage obtenu par le procédé suivant l'invention est sensiblement inférieure à la quantité d'hydrures contenus dans un produit suivant l'art antérieur.

20 En outre, le demi-produit ou les produits longs finaux obtenus à partir de ce demi-produit présentent des caractéristiques de structure et mécaniques sensiblement analogues à celles de produits obtenus par un procédé suivant l'art antérieur.

25 En particulier, les propriétés de tenue à la corrosion et de formabilité des produits tubulaires réalisés à partir du demi-produit selon l'invention sont sensiblement supérieures à celles d'un produit obtenu par le procédé selon l'art antérieur.

30 L'un des avantages du procédé suivant l'invention est de simplifier le processus de fabrication du demi-produit en limitant la température de forgeage, lors de la première étape de forgeage et en supprimant éventuellement un refroidissement après la première étape de forgeage. On obtient ainsi une réduction de coût et de durée dans la mise en œuvre du procédé.

Dans le cas des alliages Zircaloy 2 et Zircaloy 4, ou de tout autre alliage de zirconium renfermant de l'étain, le passage en phase  $\alpha + \beta$  de l'alliage, pour réaliser la première étape et éventuellement la seconde étape du procédé selon l'invention, peut entraîner la formation de ségrégations d'étain. Toutefois, on peut effacer ces ségrégations, lors de traitements ultérieurs dans le cadre de l'élaboration du produit tubulaire final à partir du demi-produit. Il en est de même des éléments oxygène et azote.

Dans le cas où l'on applique le procédé de l'invention à des alliages au niobium, comme indiqué plus haut, la transition entre les domaines  $\alpha$  et  $\alpha + \beta$  étant voisine de 600°C, la température de forgeage en phase  $\alpha + \beta$  peut être sensiblement inférieure à 900°C, en tenant compte toutefois des propriétés de malléabilité de l'alliage à la température de forgeage.

L'application du procédé suivant l'invention à d'autres alliages de zirconium que les Zircaloy ou les alliages au niobium pourrait être envisagée. Ces alliages renferment de manière générale au plus 3 % en poids d'éléments d'addition constitués par l'un au moins des éléments d'addition : étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium et des impuretés inévitables.

L'invention s'applique en particulier à la fabrication de produits tubulaires en alliage de zirconium pour la réalisation d'éléments d'assemblages de combustible tels que des tubes de gainage renfermant des pastilles de combustible ou des tubes-guides pour assemblages de combustible.

L'invention s'applique également à la fabrication de barres à bouchons pour la réalisation de bouchons de fermeture des extrémités des tubes de gainage de crayons d'assemblages de combustible.

Pour obtenir les produits finaux à partir du demi-produit, il peut être nécessaire d'effectuer des opérations ultérieures au filage, extrusion ou laminage à chaud du demi-produit, telles qu'un laminage à pas de pèlerin, des traitements thermiques pouvant être effectués de plus entre les opérations de formage.

L'invention ne se limite pas strictement aux modes de réalisation qui ont été décrits.

La température du forgeage en phase  $\alpha + \beta$  dépend de la composition de l'alliage de zirconium. Les opérations de formage peuvent être réalisées en utilisant les moyens habituels pour le formage en phase  $\alpha$  ou en phase  $\beta$  du procédé de l'art antérieur ou d'autres moyens adaptés au forgeage en phase  $\alpha + \beta$  en une seule ou en deux étapes, pour obtenir le demi-produit.

L'invention s'applique de manière générale à tout produit en alliage technique de zirconium défini par les limites de composition données plus haut.

### REVENDEICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'un demi-produit (3) en alliage de zirconium contenant en poids, au moins 97 % de zirconium, destiné à l'élaboration d'au moins un produit long, dans lequel on élabore un lingot (1) de grandes dimensions par coulée de l'alliage de zirconium, puis le demi-produit (3) destiné à être soumis à un formage pour obtenir le produit long, par forgeage du lingot de grandes dimensions (1) en deux étapes, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage (2) du lingot (1) de grandes dimensions est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  de l'alliage de zirconium.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à la température de la première étape de forgeage, le lingot renferme une proportion volumique d'alliage de zirconium en phase  $\alpha$  comprise entre 10 % et 90 %, le reste de l'alliage de zirconium du lingot étant en phase  $\beta$ .

3.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage (2) est réalisée à une température comprise entre 850°C et 950°C.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage est réalisée à une température d'environ 900°C.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage est réalisée à une température comprise entre 600°C et 950°C.

6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la seconde étape de forgeage est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium d'un produit intermédiaire (3') obtenu par la première étape de forgeage (2) du lingot (1) est en phase  $\alpha$ .

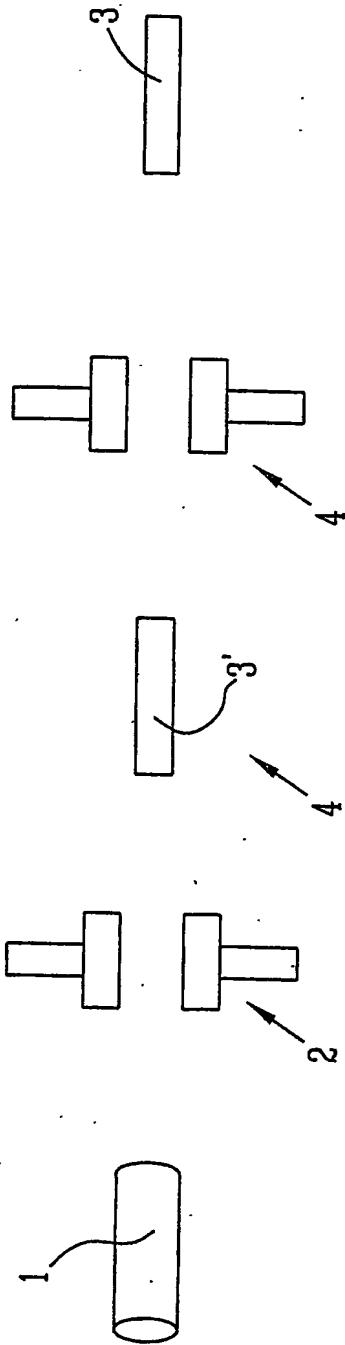
7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la seconde étape de forgeage est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium d'un produit intermédiaire (3') obtenu à l'issue de la première étape de forgeage (2) du lingot (1) est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  de l'alliage de zirconium.

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'alliage de zirconium renferme au plus 3 % en poids au total d'éléments d'addition constitués par l'un au moins des éléments : étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium, à l'exception des impuretés inévitables.

9.- Utilisation du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la fabrication d'un demi-produit tel qu'une barre ou une billette destinée à l'élaboration d'un produit tubulaire pour la réalisation d'un élément pour assemblage de combustible tel qu'un tube de gainage ou un tube-guide d'un assemblage de combustible pour un réacteur nucléaire refroidi par de l'eau ou encore un élément d'assemblage de combustible pour un réacteur CANDU.

10.- Utilisation du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication d'une barre destinée à la fabrication d'une barre à bouchons de faible diamètre pour la réalisation de bouchons de fermeture des extrémités de tubes de gainage de crayons d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire.

1/1



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
26 août 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/072317 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C22F 1/18

(74) Mandataires : BOUGET, Lucien etc.; Cabinet Lavoix, 2  
Place D'estienne D'orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000019

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 7 janvier 2004 (07.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0300317 13 janvier 2003 (13.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
PAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM - CEZUS  
[FR/FR]; Tour Areva - 1 Place De La Coupole, F-92400  
Courbevoie (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAR-  
BERIS, Pierre [FR/FR]; 309 Chemin Des Cèdres,  
F-73400 Ugine (FR). RIZZI, Noël [FR/FR]; 496 Route  
De La Gare, F-74210 Doussard (FR). ROBBE, Xavier  
[FR/FR]; 95, Place De L'europe, F-73200 Albertville (FR).

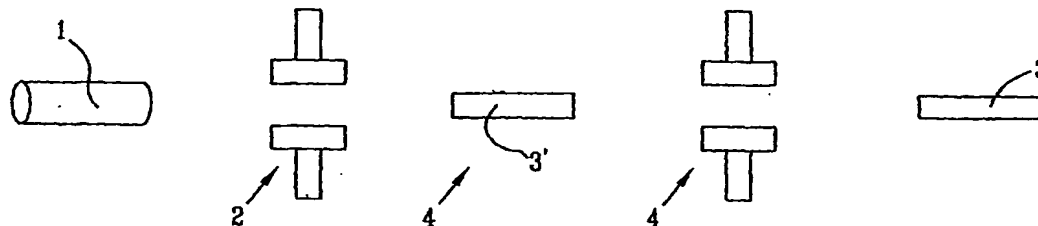
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A ZIRCONIUM ALLOY SEMI-FINISHED PRODUCT FOR THE PRODUCTION OF  
AN ELONGATED PRODUCT AND USE THEREOF

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN DEMI-PRODUIT EN ALLIAGE DE ZIRCONIUM POUR L'ELABORATION  
D'UN PRODUIT LONG ET UTILISATION



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a zirconium alloy semi-finished product for the production of an elongated product and to the use thereof. According to the invention, a large ingot (1) is produced by means of zirconium alloy casting and, subsequently, the ingot is forged in order to produce the semi-finished product (3) in two steps. The first ingot (1) forging step is performed at a temperature at which the zirconium alloy is in a state comprising crystalline phases A and B, for example, said forging temperature can be between 850 °C and 950 °C.

(57) Abrégé : On élabore un lingot (1) de grandes dimensions par coulée de l'alliage de zirconium, puis on forge le lingot pour obtenir le demi-produit (3), en deux étapes. La première étape de forgeage du lingot (1) est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . La température de forgeage peut être comprise, par exemple, entre 850°C et 950°C.

WO 2004/072317 A1





— avec revendications modifiées

Date de publication des revendications modifiées:

7 octobre 2004

(48) Date de publication de la présente version corrigée:

30 juin 2005

(15) Renseignements relatifs à la correction:

voir la Gazette du PCT n° 26/2005 du 30 juin 2005, Section II

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## **ARTICLE 19**

**PCT/FR04/000019**

### **REVENDICATIONS MODIFIEES**

reçues par le Bureau international le 13 août 2004 (13.08.04)  
revendication originale 1 est modifiée

### REVENDEICATIONS

1.- Procédé de fabrication d'un demi-produit (3) en alliage de zirconium contenant en poids, au moins 97 % de zirconium, destiné à l'élaboration d'au moins un produit long, dans lequel on élabore un lingot (1) ayant un diamètre compris entre 400 mm et 700 mm et une longueur comprise entre 2 m et 3 m par coulée de l'alliage de zirconium, puis le demi-produit (3) destiné à être soumis à un formage pour obtenir le produit long, par forgeage du lingot (1) en deux étapes, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage (2) du lingot (1) de grandes dimensions est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  de l'alliage de zirconium.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à la température de la première étape de forgeage, le lingot renferme une proportion volumique d'alliage de zirconium en phase  $\alpha$  comprise entre 10 % et 90 %, le reste de l'alliage de zirconium du lingot étant en phase  $\beta$ .

3.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage (2) est réalisée à une température comprise entre 850°C et 950°C.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage est réalisée à une température d'environ 900°C.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la première étape de forgeage est réalisée à une température comprise entre 600°C et 950°C.

6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la seconde étape de forgeage est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium d'un produit intermédiaire (3') obtenu par la première étape de forgeage (2) du lingot (1) est en phase  $\alpha$ .

7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la seconde étape de forgeage est réalisée à une température à laquelle l'alliage de zirconium d'un produit intermédiaire (3') obtenu à l'issue de la première étape de forgeage (2) du lingot (1) est dans un état comportant les phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  de l'alliage de zirconium.

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'alliage de zirconium renferme au plus 3 % en poids au total d'éléments d'addition constitués par l'un au moins des éléments : étain, fer, chrome, nickel, oxygène, niobium, vanadium et silicium, le reste de l'alliage étant constitué par du zirconium, à l'exception des impuretés inévitables.

9.- Utilisation du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la fabrication d'un demi-produit tel qu'une barre ou une billette destinée à l'élaboration d'un produit tubulaire pour la réalisation d'un élément pour assemblage de combustible tel qu'un tube de gainage ou un tube-guide d'un assemblage de combustible pour un réacteur nucléaire refroidi par de l'eau ou encore un élément d'assemblage de combustible pour un réacteur CANDU.

10.- Utilisation du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication d'une barre destinée à la fabrication d'une barre à bouchons de faible diamètre pour la réalisation de bouchons de fermeture des extrémités de tubes de gainage de crayons d'assemblage de combustible pour réacteur nucléaire.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR20000019

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22F1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 085 552 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 10 August 1983 (1983-08-10) cited in the application page 2, line 5-11,29-33 ---	1-9
X	US 5 674 330 A (CHARQUET DANIEL ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) cited in the application column 4, line 55-60 column 4, line 55-61 ---	1-9
X	FR 2 801 323 A (CEZUS CIE EUROP DU ZIRCONIUM) 25 May 2001 (2001-05-25) page 8, line 24 -page 9, line 5; claim 9; table 2 page 9, line 6-11 --- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2004

Date of mailing of the international search report

23/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rolle, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2000019

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 674 800 B (ASEA ATOM AB) 4 October 1995 (1995-10-04) column 4, line 41-46 column 5, line 28-32	1-9
A	FR 2 334 763 A (UGINE ACIERS) 8 July 1977 (1977-07-08) cited in the application page 2, line 1-35	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2000019

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0085552	A	10-08-1983	CA 1225572 A1	18-08-1987
			EP 0085552 A2	10-08-1983
			ES 8703945 A1	16-05-1987
			ES 8600415 A1	01-01-1986
			JP 58133357 A	09-08-1983
			US 4648912 A	10-03-1987
			YU 10483 A1	31-12-1985
			ZA 8300083 A	28-12-1983
US 5674330	A	07-10-1997	FR 2723965 A1	01-03-1996
FR 2801323	A	25-05-2001	FR 2801323 A1	25-05-2001
			AT 251229 T	15-10-2003
			AU 2522001 A	04-06-2001
			BR 0015772 A	06-08-2002
			CA 2392302 A1	31-05-2001
			DE 60005705 D1	06-11-2003
			DE 60005705 T2	29-04-2004
			EP 1232291 A1	21-08-2002
			WO 0138592 A1	31-05-2001
			TW 548333 B	21-08-2003
EP 0674800	B	04-10-1995	SE 506174 C2	17-11-1997
			DE 69309305 D1	30-04-1997
			DE 69309305 T2	23-10-1997
			EP 0674800 A1	04-10-1995
			FI 952981 A	16-06-1995
			JP 8505225 T	04-06-1996
			JP 3031714 B2	10-04-2000
			US 5620536 A	15-04-1997
			ES 2102810 T3	01-08-1997
			WO 9415343 A1	07-07-1994
FR 2334763	A	08-07-1977	FR 2334763 A1	08-07-1977
			BE 849262 A1	10-06-1977
			BR 7608174 A	22-11-1977
			CA 1102667 A1	09-06-1981
			CH 597358 A5	31-03-1978
			DE 2655709 A1	23-06-1977
			GB 1561826 A	05-03-1980
			IT 1067590 B	16-03-1985
			JP 1085147 C	25-02-1982
			JP 52085010 A	15-07-1977
			JP 56026712 B	20-06-1981
			SE 432446 B	02-04-1984
			SE 7613765 A	13-06-1977
			US 4108687 A	22-08-1978

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/00019

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C22F1/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 085 552 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 10 août 1983 (1983-08-10) cité dans la demande page 2, ligne 5-11, 29-33 ---	1-9
X	US 5 674 330 A (CHARQUET DANIEL ET AL) 7 octobre 1997 (1997-10-07) cité dans la demande colonne 4, ligne 55-60 colonne 4, ligne 55-61 ---	1-9
X	FR 2 801 323 A (CEZUS CIE EUROP DU ZIRCONIUM) 25 mai 2001 (2001-05-25) page 8, ligne 24 -page 9, ligne 5; revendication 9; tableau 2 page 9, ligne 6-11 --- -/-	1-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rolle, S



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR20000019

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 674 800 B (ASEA ATOM AB) 4 octobre 1995 (1995-10-04) colonne 4, ligne 41-46 colonne 5, ligne 28-32 -----	1-9
A	FR 2 334 763 A (UGINE ACIERS) 8 juillet 1977 (1977-07-08) cité dans la demande page 2, ligne 1-35 -----	1-9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/FR20000019

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0085552	A	10-08-1983	CA	1225572 A1	18-08-1987
			EP	0085552 A2	10-08-1983
			ES	8703945 A1	16-05-1987
			ES	8600415 A1	01-01-1986
			JP	58133357 A	09-08-1983
			US	4648912 A	10-03-1987
			YU	10483 A1	31-12-1985
			ZA	8300083 A	28-12-1983
US 5674330	A	07-10-1997	FR	2723965 A1	01-03-1996
FR 2801323	A	25-05-2001	FR	2801323 A1	25-05-2001
			AT	251229 T	15-10-2003
			AU	2522001 A	04-06-2001
			BR	0015772 A	06-08-2002
			CA	2392302 A1	31-05-2001
			DE	60005705 D1	06-11-2003
			DE	60005705 T2	29-04-2004
			EP	1232291 A1	21-08-2002
			WO	0138592 A1	31-05-2001
			TW	548333 B	21-08-2003
EP 0674800	B	04-10-1995	SE	506174 C2	17-11-1997
			DE	69309305 D1	30-04-1997
			DE	69309305 T2	23-10-1997
			EP	0674800 A1	04-10-1995
			FI	952981 A	16-06-1995
			JP	8505225 T	04-06-1996
			JP	3031714 B2	10-04-2000
			US	5620536 A	15-04-1997
			ES	2102810 T3	01-08-1997
			WO	9415343 A1	07-07-1994
FR 2334763	A	08-07-1977	FR	2334763 A1	08-07-1977
			BE	849262 A1	10-06-1977
			BR	7608174 A	22-11-1977
			CA	1102667 A1	09-06-1981
			CH	597358 A5	31-03-1978
			DE	2655709 A1	23-06-1977
			GB	1561826 A	05-03-1980
			IT	1067590 B	16-03-1985
			JP	1085147 C	25-02-1982
			JP	52085010 A	15-07-1977
			JP	56026712 B	20-06-1981
			SE	432446 B	02-04-1984
			SE	7613765 A	13-06-1977
			US	4108687 A	22-08-1978

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**